

DOI: 10.11766/trxb202301290034

施杨潇潇, 姜军, 李科伟, 徐仁扣. 砖红壤中铬的溶出和外源三价铬的氧化转化[J]. 土壤学报, 2023,

SHI Yangxiaoxiao, JIANG Jun, LI Kewei, XU Renkou. Dissolution of Chromium and Oxidation of Exogenous Trivalent Chromium in Latosol[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023,

砖红壤中铬的溶出和外源三价铬的氧化转化*

施杨潇潇^{1,2}, 姜军¹, 李科伟^{1,2}, 徐仁扣^{1,2†}

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 砖红壤铬(Cr)的背景值和锰氧化物的含量均较高, 当土壤中Cr溶出或者受到Cr(III)污染, 可能被氧化生成毒性较高的Cr(VI), 从而对周围环境造成威胁。为考察砖红壤中Cr的环境风险, 以云南、海南和广东采集的部分砖红壤为对象, 研究土壤中Cr的溶出和外源Cr(III)的氧化。连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法提取和电子探针扫描分析的结果表明, 砖红壤中的Cr主要与铁氧化物和硅酸盐矿物结合, 呈非活性状态。盐酸和柠檬酸的酸化和络合作用促进了Cr的溶出, 但即使 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸也仅使海南3和广东9砖红壤中3.68%和3.54%的Cr溶出。向砖红壤中添加Cr(III)并培养42 d, 发现少量添加的Cr(III)氧化为Cr(VI), 但不同土壤中Cr(VI)的生成量与亚锰的净产生量不一致, 说明土壤中Cr(III)氧化生成的Cr(VI)可能会被土壤有机质重新还原为Cr(III)。去除土壤有机质后, 一次平衡实验中观察到外源添加的Cr(III)氧化为Cr(VI), 氧化量与土壤易还原锰的含量一致。随着溶液pH的增加, Cr(III)的氧化量呈先上升后降低的趋势, 在pH 4.5时Cr(III)氧化量达最大值, 但Cr(III)的氧化转化量在Cr(III)添加量中的占比很小, 外源Cr(III)在土壤中氧化转化的风险也很低。虽然砖红壤的背景Cr和易还原锰的含量较高, 但自然条件下Cr的溶解和Cr(III)的氧化反应很难发生, Cr(III)不易转化为Cr(VI), 因此无需过度担忧砖红壤中Cr的环境风险。

关键词: 砖红壤; 背景铬; 土壤铬溶解; Cr(III)氧化; 铁锰氧化物

中图分类号: S153

文献标志码: A

Dissolution of Chromium and Oxidation of Exogenous Trivalent Chromium in Latosol

SHI Yangxiaoxiao^{1,2}, JIANG Jun¹, LI Kewei^{1,2}, XU Renkou^{1,2†}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* 国家重点研发计划项目(2020YFC1806801、2019YFC1803403)资助 Supported by the National Key R&D Program of China (Nos. 2020YFC1806801, 2019YFC1803403)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 施杨潇潇(1999—), 女, 博士研究生, 主要从事土壤重金属的生物有效性研究。E-mail: shiyangxiaoxiao@issas.ac.cn

收稿日期: 2023-01-29; 收到修改稿日期: 2023-03-29

Abstract: 【Objective】 The contents of background chromium (Cr) and manganese (Mn) oxides in latosols are high. The dissolution of Cr and subsequent oxidation of Cr(III) in the soils may occur to produce Cr(VI) with high toxicity, thus, posing a threat to the surrounding environment and humans. Therefore, this study aimed to study the dissolution of Cr and the oxidation of Cr(III) in latosols collected from Yunnan, Hainan, and Guangdong Provinces to understand the ecological and environmental risks associated with chromium in latosols. 【Method】 The dissolution of Cr was investigated using batch experiment, while both batch and incubation experiments were used to investigate the oxidation of Cr(III) in the soils. The concentration of Cr in extractants was determined by an atomic absorption spectrometer. Also, dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) extraction and electron probe scanning were used to examine the forms of Cr in the soils. 【Result】 The results of DCB extraction and electron probe scanning showed that Cr in latosols was mainly combined with iron oxides and silicates. Acidification by hydrochloric acid and complexation by citric acid promoted the dissolution of Cr from the soils. However, even in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hydrochloric acid, only 3.68% and 3.54% of total Cr was dissolved from the latosols of Hainan 3 and Guangdong 9, respectively, suggesting that Cr in latosols is stable and presents a low environmental risk. The oxidation of Cr(III) was observed in the soils during a 42-day incubation experiment. Based on the net production of Mn(II), Cr(VI) content, and organic matter content, it is probable that the Cr(VI) generated in the soils might be reduced to Cr(III) again by soil organic matter. The results of the batch experiment showed that the exogenous Cr(III) was oxidized to Cr(VI) in the latosols with organic matters removed, and the amount of Cr(III) oxidized was determined by the content of easily reducible Mn(III/IV) oxides in the soils. With the increase of suspension pH, the oxidized amount of Cr(III) increased firstly, reached the largest amount at pH 4.5 and then decreased. At this pH, only 1.48% of Cr(III) added was oxidized to Cr(VI). Although exogenous Cr(III) can be oxidized to Cr(VI) by soil Mn(III/IV) oxides in the latosols, the percentage of Cr(III) oxidized to Cr(VI) in the latosols was small, indicating that the risk of exogenous Cr(III) oxidization in the soils was very low. 【Conclusion】 Despite the high contents of background Cr and easily reducible Mn(III/IV) oxides in the latosols, the dissolution of Cr and oxidation of Cr(III) were difficult. This shows that under the experimental conditions, it was not easy to convert Cr(III) to Cr(VI) through oxidation reactions, therefore, the risk of background Cr in latosols is low.

Key words: Latosol; Background chromium; Dissolution of soil Cr; Cr(III) oxidation; Fe and Mn oxides

砖红壤是在热带季风气候条件下经历高度富铁铝化过程形成的一类土壤，主要分布在我国广东雷州半岛和海南岛北部^[1]。由于风化过程中形成大量的铁铝氧化物，对阴阳离子有较强的吸附和富集能力，因此砖红壤中 Cr、Cu、Co、Ni 等重金属含量普遍高于其他类型土壤^[2]。Cr 是一种有致畸致癌作用的污染物，土壤中 Cr 含量通常在 $15\sim 100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间^[3]。但在广东雷州半岛玄武岩发育的砖红壤中，Cr 的含量可高达 $430\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[4]。有研究表明这类土壤中 Cr 主要存在于矿物中，活性很低，如使用电子探针 (Electron probe micro-analysis, EPMA) 对采集的玄武岩岩石和砖红壤进行扫描，可观察到铬铁矿等含铬矿物^[4]。然而，土壤发生酸化、氧化还原和有机酸的络合作用等可能会破坏矿物结构，导致 Cr 等重金属的活化和溶出，引发生态和环境风险^[5]。因此，有必要研究 Cr 背景值较高的砖红壤中 Cr 与土壤组分的结合状态和溶出情况。

土壤中的 Cr 主要以 Cr(III)和 Cr(VI)存在，Cr(III)在 $\text{pH}>4$ 的环境中开始沉淀，中性条件几乎完全沉淀^[6]，在土壤中活性较低。Cr(VI)的活性较高，在土壤中以含氧酸根阴离子的形态存在，如 CrO_4^{2-} ，酸性富铁铝土壤中易被吸附，碱性土壤中保持高度活性^[7]。Cr(III)不能穿过细胞膜，生物对其利用率低，因此一般认为 Cr(III)的环境风险较低^[8]。然而，一旦 Cr(III)被氧化为 Cr(VI)，其毒性将增加 100 倍^[9-10]。研究发现，Cr(III)能吸附到高价锰氧化物的表面，然后被氧化为 Cr(VI)并释放到溶液中，该过程受到锰氧化物含量、溶液 pH 等因素的影响^[11]。砖红壤中含有较多的高价锰氧化物，如水钠锰矿、锂硬锰矿等^[12]，可将 Cr(III)

氧化为 Cr(VI)，增加 Cr 的环境风险。然而，目前的研究主要集中于锰氧化物矿物对 Cr(III) 的氧化作用，对实际土壤体系中氧化锰与 Cr(III) 反应的研究报道较少。

为了解 Cr 在砖红壤中的溶出和转化，本文研究了不同浓度的盐酸和柠檬酸对砖红壤中 Cr 的溶解作用，利用电子探针技术进一步观察 Cr 的结合形态，并采用染毒老化法研究外源 Cr(III) 在砖红壤中的氧化。研究结果可为砖红壤中的 Cr 的风险评估提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤的采集和理化性质分析

供试的 17 种砖红壤均由玄武岩发育，其中 1 种采自云南昆明，6 种采自海南岛北部，10 种采自广东雷州半岛，均为农田土壤。海南岛北部和雷州半岛是我国玄武岩发育砖红壤的主要分布区域。除去土壤表面的覆盖物后，取 0~20 cm 的表层土壤，自然风干，磨碎过 60 目筛备用。

按 1:2.5 的土水比制备土壤悬液，振荡 30 min 后使用 pH 计测定土壤 pH。使用重铬酸钾氧化法测定土壤有机质含量。连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法 (Dithionite-citrate-bicarbonate, DCB) 用于提取土壤游离铁、铝、锰氧化物，电感耦合等离子体发射光谱仪测定提取液中铁、铝、锰的含量。采用醋酸铵法测定土壤阳离子交换量 (Cation exchange capacity, CEC) [13]。称取 5.0 g 风干土于 500 mL 三角瓶中，加入 200 mL 含 1 mol·L⁻¹ 醋酸铵和 0.2% 氢醌 (pH 5.5) 的混合溶液提取土壤易还原性锰 [14]。将悬液在室温下振荡 5 h，离心、过滤，用火焰原子吸收光谱法测定提取液中的锰。使用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮提取土壤总 Cr [13]，碱性消解法提取土壤 Cr(VI) [15]，火焰原子吸收光谱法测定提取液中 Cr 和 Cr(VI) 的含量。

1.2 Cr 的溶出实验

选择海南 3 和广东 9 两种砖红壤进行 Cr 的溶出实验。称取 0.5 g 土壤样品于 50 mL 的离心管中，按土/水比 1:20 分别加入不同浓度的盐酸溶液 (0.002、0.004、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mol·L⁻¹) 和柠檬酸溶液 (1、5、10、50、100 mmol·L⁻¹)。在 25 °C 下恒温振荡 24 h，振荡结束后测定悬液 pH。混合物以 4 500 r·min⁻¹ 的速度离心，上清液过 0.45 μm 滤膜，用火焰原子吸收光谱法测定溶液中的 Cr。所用处理均设置 2 次重复，根据 2 次重复的结果计算平均值和标准差。

1.3 铁铝氧化物结合态 Cr 和有机结合态 Cr 的提取

用 DCB 法溶解土壤铁铝氧化物，提取与铁铝氧化物结合态 Cr。具体步骤如下：称取 0.5 g 土壤样品于 50 mL 离心管中，加 0.3 mol L⁻¹ 柠檬酸钠 20 mL、1 mol·L⁻¹ 重碳酸钠 2.5 mL，水浴加热至 80 °C，加 0.5 g 连二亚硫酸钠，不断搅拌 15 min；土壤悬液离心、过滤，滤液收集于 100 mL 的容量瓶中，在残渣中加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ NaCl，搅拌均匀后再次离心过滤，滤液合并至容量瓶中，该步骤重复三次，最终定容至 100 mL。用火焰原子吸收光谱法测定提取液中的 Cr。

参考 Tessier 等五步提取法 [16] 中有机结合态 Cr 的提取方法提取土壤有机结合态 Cr，在上述 DCB 处理的残渣中加入 5 mL 30% H₂O₂ 溶液 (pH 2.0)，在水浴锅中加热至 85 °C 并维持 2 h；再加入 5 mL 30% H₂O₂ 溶液，继续在 85 °C 水浴锅中加热至蒸干，冷却后，加入 5 mL 3.2 mol·L⁻¹ 醋酸铵，添加 20% (V/V) 的硝酸溶液使总体积为 20 mL，振荡 30 min。混合物离心、过滤，滤液收集于 25 mL 容量瓶中并定容。用火焰原子吸收光谱法测定溶液中的 Cr。

1.4 扫描电镜与微区能谱分析

用扫描电镜和电子探针微区分析法分别观测广东 6 砖红壤的形貌并分析土壤元素组成。样品经过 Gatan G2 树脂包埋处理后抛光, 表面喷碳提高导电性。使用 JEOL 扫描电镜 (JXA-8530F PLUS, 日本), 加速电压 15 kV, 探针电流为 15~20 nA, 探针直径为 1 μm , 面扫描停留时间 15 s, $\text{K}\alpha$ 线用作所有确定元素的分析线。

1.5 砖红壤中外源 Cr(III)氧化实验

分别称取广东 6 和广东 10 砖红壤样品 90 g 于烧杯中, 添加 9 mL 200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 使外源 Cr(III)浓度达到 20 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以不加 Cr(III)的处理为对照, 用去离子水调节土壤含水量至 30%, 混匀后在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温培养。分别在 1、3、7、14、28、42 d 取土样, 用碱式消解法提取 Cr(VI), 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取 Mn(II)。用二苯碳酰二肼比色法测定提取液中 Cr(VI)含量, 火焰原子吸收光谱法测定提取液中 Mn(II)含量。

对广东 6 和广东 10 砖红壤进行去除有机质处理, 称取约 50 g 土样, 加入约 100 mL 的 30% H_2O_2 , 在水浴锅中加热至 85 $^{\circ}\text{C}$ 并维持至蒸干, 该步骤重复 3 次。将 H_2O_2 处理过的土壤在烘箱中低温 (40 $^{\circ}\text{C}$) 烘干、磨细、过 60 目筛。此时广东 6 和广东 10 砖红壤有机质含量分别由 23.75 和 30.51 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降为 5.73 和 4.84 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

采用一次平衡法研究 Cr(III)在去有机质砖红壤中的氧化转化。准确称取上述土壤 0.5 g, 按土液比 1:40 加入 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 其中含有 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaAc 作为 pH 缓冲剂以维持反应过程中 pH 基本恒定^[17]。使用 HNO_3 和 NaOH 溶液分别将悬液的 pH 调节至 4.0、4.5、5.0、5.5 和 6.0。置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中恒温振荡 12 h 后测定 pH, 与初始 pH 值差异控制在 ± 0.1 以内。将土壤悬液以 4 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心, 过滤后滤液收集于容量瓶中。残渣中加入 P 浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ (pH 6.5) 提取液, 继续振荡 12 h, 解吸土壤固相上吸附的 Cr(VI)和 Mn(II)。悬液离心后过 0.45 μm 滤膜, 滤液合并于上述容量瓶中。分别用二苯碳酰二肼比色法和火焰原子吸收光谱法测定溶液中 Cr(VI)和 Mn(II)的含量。另取一份土壤样品做空白实验, 将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液更换为去离子水, 其余步骤相同。上述添加 Cr(III)处理的结果扣除空白处理的结果即为 Cr(VI)和 Mn(II)净产生量。

向去除有机质的广东 6 和广东 10 砖红壤中分别添加 0、0.2、0.4、0.8 和 1.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 无定形 MnO_2 (国药集团, 上海), 研究添加外源氧化锰对土壤中 Cr(III)氧化转化的影响。实验步骤与上述去有机质砖红壤中 Cr(III)氧化转化步骤相同, 悬液 pH 设定为 4.5。

所有实验处理均设置 2 次重复, 并加入一种标准样品 (GBW07405) 进行质量控制, 计算 2 次重复处理的平均值及标准差。

1.6 统计分析

利用 SPSS 26.0 和 EXCEL 2016 进行数据分析和图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 砖红壤理化性质

采集的 17 种砖红壤基本性质列于表 1 中。土壤 pH 为 4.77~6.73, 整体呈酸性。土壤有机质含量为 10.39~33.06 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, CEC 含量为 62.70~168.56 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤游离氧化铁、游离氧化铝和游离氧化锰的含量分别在 91.04~170.59、10.11~24.19、0.93~7.95 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内。砖红壤易还原性锰的含量在 0.15~4.36 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 相比于其他类型土壤砖红壤易还原锰含量较高^[17-18]。供试的 17 种砖红壤总 Cr 含量在 1.56~13.17 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内 (表 1)。除云南砖红壤外, 广东和海南的 16 种砖红壤总 Cr 含量均超过土壤环境质量农用

地土壤污染风险管控标准（GB15618—2018）中规定的风险筛选值（ $2.88 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ），说明这 16 种砖红壤中 Cr 的背景含量高。在 17 种砖红壤中 Cr(VI)和水溶性 Cr 均未检出，说明土壤中的 Cr 主要以 Cr(III)存在，并且几乎不以游离态存在。

表 1 17 种玄武岩发育砖红壤的基本性质
Table 1 Basic physicochemical properties of 17 latosols

采样点 ^① Sampling location	土壤 pH Soil pH	有机质 Organic matter/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	阳离子交换 量 CEC/ ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离 Fe_2O_3 Free Fe_2O_3 / ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离 Al_2O_3 Free Al_2O_3 / ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	游离 MnO Free MnO/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	易还原 Mn Easy reducible Mn/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总 Cr Total Cr/ ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
云南 1	5.30	16.88	107.21	170.59	16.11	1.62	0.56	1.56
海南 1	4.86	22.97	97.78	150.51	23.23	1.62	0.48	8.85
海南 2	4.93	12.08	75.95	138.73	17.03	1.45	0.26	5.40
海南 3	5.71	15.65	115.40	128.36	14.37	3.80	1.74	9.98
海南 4	5.27	23.72	133.39	91.04	10.11	1.98	0.62	6.03
海南 5	4.77	23.97	62.70	129.41	13.61	0.93	0.15	4.51
海南 6	5.34	19.51	144.60	126.70	22.74	3.26	1.31	9.73
广东 1	4.81	27.20	107.43	112.58	24.19	1.29	0.38	4.72
广东 2	5.76	12.68	101.00	121.50	13.38	2.07	0.76	5.84
广东 3	5.70	14.71	127.10	111.33	12.27	1.85	0.65	9.10
广东 4	5.93	33.06	83.40	127.82	11.06	2.51	1.08	6.06
广东 5	6.62	14.54	168.56	133.16	11.69	7.95	4.36	11.54
广东 6	6.36	30.51	167.24	114.88	10.92	2.78	1.52	13.17
广东 7	5.97	10.39	135.09	126.58	12.63	2.20	0.97	6.08
广东 8	6.73	21.09	136.56	129.64	13.13	2.16	0.62	5.50
广东 9	6.52	21.05	136.41	129.47	13.25	2.21	0.61	3.99
广东 10	5.15	23.75	135.68	135.59	12.52	2.13	0.59	5.94

①云南，Yunnan；海南 Hainan；广东，Guangdong。

2.2 砖红壤中 Cr 的结合形态

为研究砖红壤中 Cr 的结合形态，选择了 5 种总 Cr 含量不同的砖红壤（云南 1、海南 3、海南 4、广东 6 和广东 9），使用 DCB 法和 H_2O_2 法分别提取与土壤铁铝锰氧化物和有机物结合的 Cr，结果如图 1 所示。5 种土壤中 DCB 提取 Cr 含量分别占土壤总 Cr 含量的 35.30%、26.04%、37.04%、17.43%和 42.98%，与土壤总 Cr 含量显著相关（ $r = 0.65$ ， $P < 0.05$ ）。有机结合态 Cr 分别占总 Cr 含量的 4.76%、11.51%、5.20%、5.38%和 16.42%，与土壤总 Cr 含量相关性不显著。

图 1 结果表明砖红壤中与氧化物和有机物结合态 Cr 是 Cr 的重要存在形态。选择 Cr 含量最高的广东 6 砖红壤进行电子探针分析，结果显示，Cr 与 Fe 的相关性良好（图 2），表明砖红壤中的 Cr 与 Fe 结合紧密。前人研究发现，铬铁矿（铬尖晶石）和铬磁铁矿是广东砖红壤中 Cr 的主要存在形态^[4]。 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 半径相近，在土壤风化过程中 Cr^{3+} 可与铁氧化物矿物晶格中的 Fe^{3+} 发生同晶替换，进入铁氧化物矿物中。图 2 结果还表明，砖红壤中含有一定的与铁氧化物结合的 Ti，部分 Cr 与含钛矿物相结合。这与 Soubrand-Colin 等^[9]的研究类似，其扫描电子探针结果显示玄武岩发育的安第斯土壤中钛磁铁矿与 Cr 的分布重合，也可能是 Cr 的载体之一。此外，在蛇纹石发育的土壤和玄武岩发育的砖红壤中观察到一部分 Cr^{3+} 替换硅酸盐矿物中的 Al^{3+} ，进入该类矿物晶格中，橄榄石和绿泥石也是砖

红壤中 Cr 的重要宿主[4, 20]。

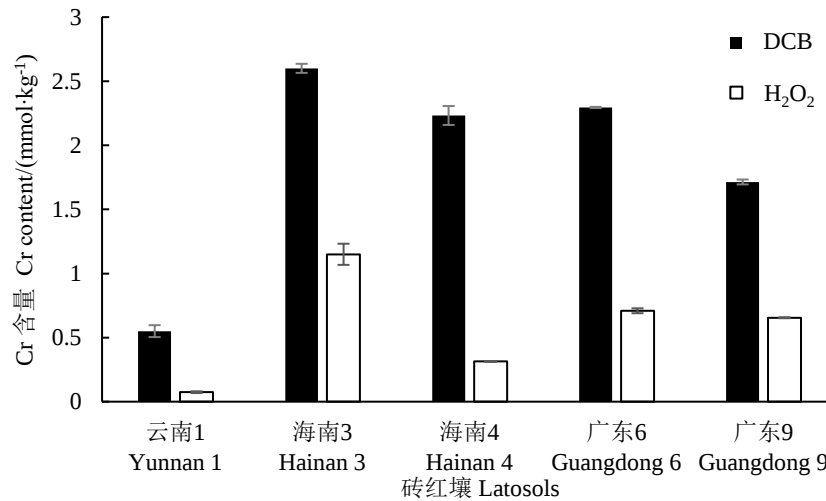


图 1 云南 1、海南 3、海南 4、广东 6 和广东 9 砖红壤中可被 DCB 法和 H₂O₂ 法提取的 Cr 含量
Fig. 1 Contents of Cr in latosols of Yunnan 1, Hainan 3, Hainan 4, Guangdong 6 and Guangdong 9 extracted by DCB and H₂O₂

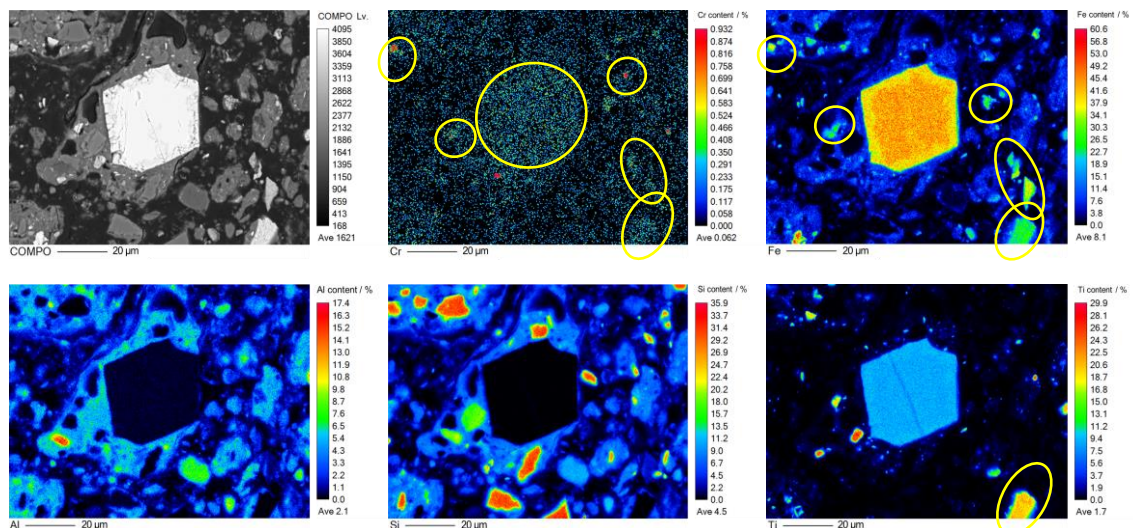


图 2 电子探针 (EPMA) 面扫描范围内广东 6 砖红壤 Cr、Fe 等元素的分布情况 (COMPO: 背散射, Ave: 平均值)

Fig. 2 Mappings of interesting elements obtained by EPMA in the latosol of Guangdong 6 (COMPO: backscattered component, Ave: average)

2.3 盐酸/柠檬酸对砖红壤中 Cr 的溶解作用

选择海南 3 和广东 9 两种 Cr 含量差异较大的砖红壤研究其在不同浓度的盐酸和柠檬酸中的溶解反应, 探讨 Cr 的溶出风险, 结果如图 3 所示。海南 3 的总 Cr 含量较高, 溶解的 Cr 含量总体上高于广东 9。随着盐酸浓度的增加, 两种土壤中 Cr 的溶解量由 4.82 和 6.67 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别上升至 367.63 和 141.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cr 溶解量的增加主要由于 Cr 的酸溶解作用所致。虽然土壤总 Cr 含量较高, 但即使 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 与土壤反应 24 h, Cr 的溶解量也仅占土壤总 Cr 含量的 3.68% 和 3.54%。自然环境中, 土壤 pH 通常在 4.0 以上, 从图中结果可以看出在这一 pH 条件下, 2 种土壤中 Cr 的溶出量仅分别为 4.82 和 7.50 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占总 Cr 含量的 0.05% 和 0.19%。

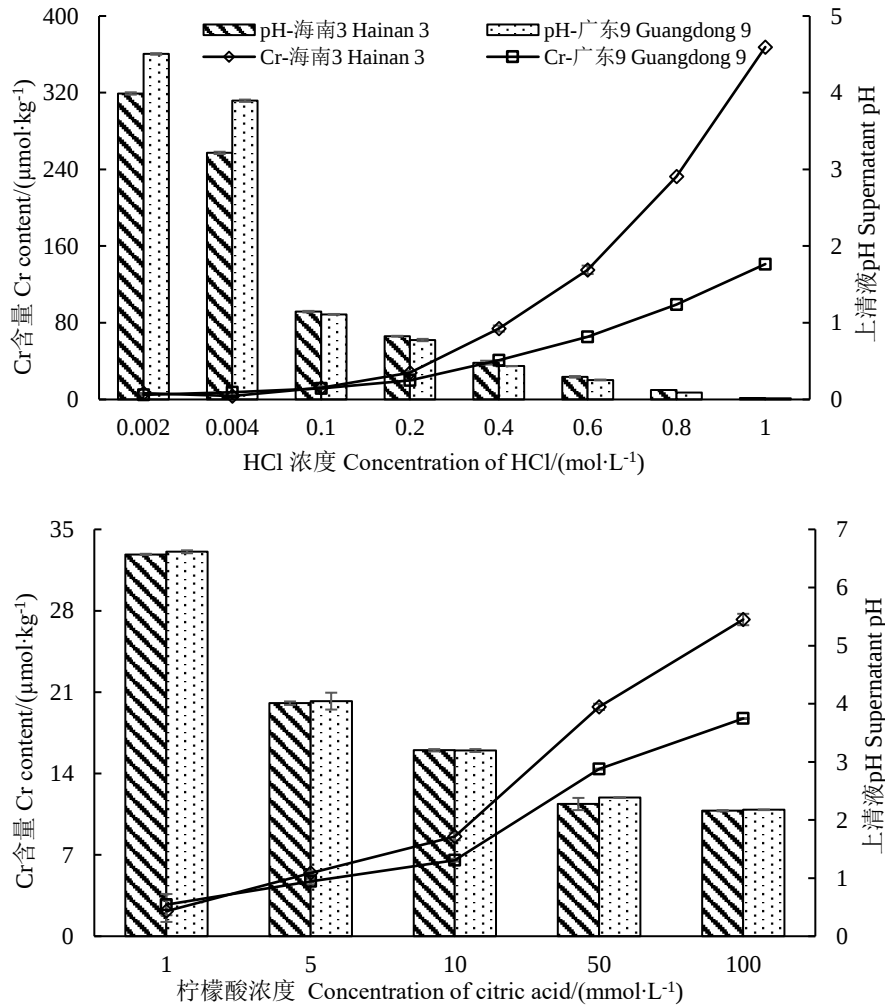


图3 不同浓度盐酸和柠檬酸处理后海南3和广东9砖红壤中Cr的溶出量和上清液pH
Fig. 3 Content of Cr and supernatant pH in latosols of Hainan 3 and Guangdong 9 extracted by hydrochloric acid and citric acid with various concentrations

不同浓度的柠檬酸与海南3和广东9砖红壤作用后Cr的溶解量由2.16和2.72 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升至27.25和18.73 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图3)。在柠檬酸体系中土壤Cr的溶解作用是酸溶解与络合溶解共同作用的结果,当柠檬酸初始浓度为5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤溶液pH约为4.0,此时海南3和广东9两种砖红壤Cr的溶出量分别为5.43和4.71 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,其溶出量也非常低。土壤有机酸主要来源于植物根系分泌、土壤有机物分解和微生物代谢,其浓度通常很低,在0~1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内^[21]。

土壤Cr在无机酸和有机酸中的溶解结果说明砖红壤中背景Cr的溶出风险很低,主要原因是这些Cr主要以Cr(III)存在于土壤固相中,与土壤铁铝氧化物和矿物牢固地结合在一起,呈非活化状态。

2.4 外源Cr(III)在砖红壤中的氧化转化

砖红壤锰氧化物含量较高,存在对Cr(III)的氧化并使其转化为活性较高的Cr(VI)的风险。选择了两种易还原性锰含量差异较大的广东6和广东10砖红壤研究Cr(III)在土壤中的氧化转化。添加Cr(III)染毒并培养42 d期间Cr的转化量和Mn(II)的净生成量如图4所示。Cr(VI)的生成量随着培养时间的增加而增加,说明外源添加的Cr(III)在土壤中发生了氧化反应,Mn(II)的生成说明土壤氧化锰是导致Cr(III)氧化转化的主要氧化剂。但Cr(VI)

在广东 6 和广东 10 砖红壤中最高 Cr(VI)净产生量仅占 Cr(III)添加量的 0.31%和 0.87%，说明 Cr(III)在砖红壤中的氧化转化很难发生。

比较 2 种砖红壤中 Cr(III)的氧化转化，总体上广东 10 砖红壤中产生的 Cr(VI)高于广东 6 砖红壤，与这 2 种土壤易还原锰含量大小相反（表 1），也与土壤中 Mn(II)的产生量的大小顺序相反。主要原因是广东 10 砖红壤有机质含量（30.51 g·kg⁻¹）高于广东 6 砖红壤（23.75 g·kg⁻¹），可使部分氧化产生的 Cr(VI)重新还原成 Cr(III)并固定在土壤中。

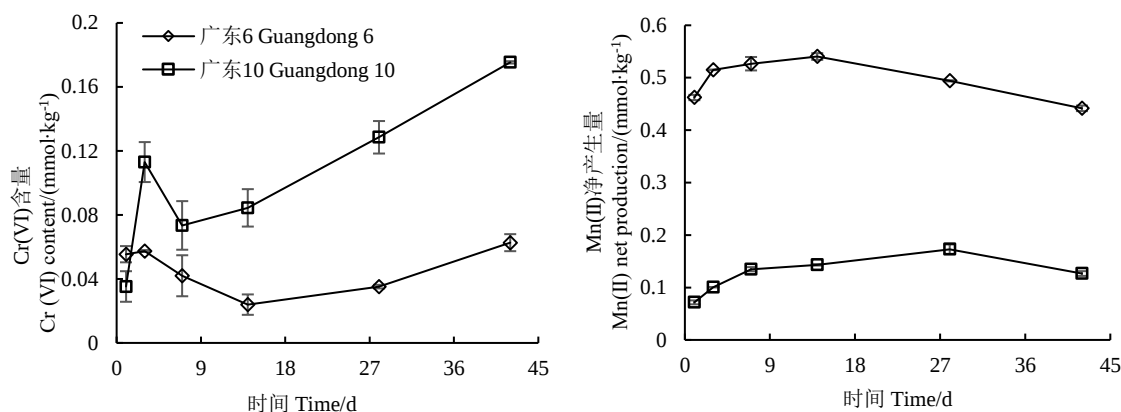
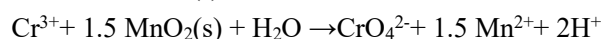
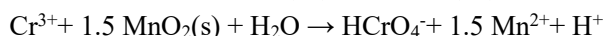


图 4 两种砖红壤中 Cr(VI)含量和 Mn(II)净产生量随时间的变化
Fig. 4 Contents of Cr(VI) and net production of Mn(II) in latosols during a 42-day incubation

为消除土壤有机质对 Cr(III)氧化的影响，对土壤进行了去除有机质处理，然后采用一次平衡法研究了 Cr(III)在土壤中的氧化。一次平衡法的结果如图 5 所示。整体上，广东 6 砖红壤中 Cr(VI)和 Mn(II)的净产生量高于广东 10，与土壤中易还原锰的含量大小一致。这一结果也进一步说明，土壤有机质可以将氧化生成的 Cr(VI)再还原为 Cr(III)。随着反应 pH 的上升，Cr(III)的氧化量先增加后下降。Cr(III)氧化为 Cr(VI)是一个产生 H⁺的过程：



理论上，pH 上升有利于该氧化反应的正向进行。然而，Cr(III)在 pH≈3 时开始逐渐沉淀，随着 pH 上升至 5，Cr(III)几乎完全沉淀在土壤表面，活性较低^[22]，不易与同为固体的锰氧化物反应，因此氧化产生的 Cr(VI)随体系 pH 的进一步升高呈现下降趋势^[23]。

向去除有机质的 2 种砖红壤中添加人工合成的 MnO₂，然后再进行 Cr(III)氧化转化实验，结果如图 6 所示。2 种土壤中 Cr(VI)和 Mn(II)的产生量与均与外源添加的 MnO₂ 量呈显著正相关（*P* < 0.05），进一步证明土壤易还原锰是 Cr(III)的主要氧化剂。外源 Cr(III)的添加量为 40 mmol·kg⁻¹，添加 1 g·kg⁻¹ 的 MnO₂ 时，两种砖红壤中由 Cr(III)氧化生成的 Cr(VI)分别为 2.42 和 1.13 mmol·kg⁻¹，Cr(III)氧化量仅占 Cr(III)添加量的 6.05%和 2.83%，进一步说明砖红壤中 Cr(III)不易发生氧化转化。因此，MnO₂ 和 Cr(III)的含量不是影响 Cr(III)氧化转化的主要因素，Cr(III)的氧化转化主要决定于 Cr(III)在土壤中的活性^[11]。

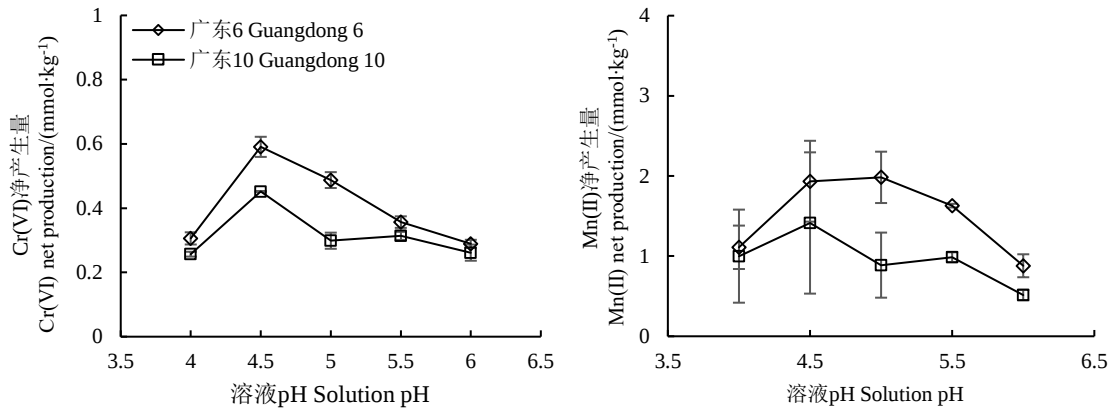


图 5 平衡溶液 pH 对去有机质砖红壤氧化 Cr(III)的影响

Fig 5 Effect of equilibrium solution pH on oxidation of Cr(III) in latosols with organic matters removed

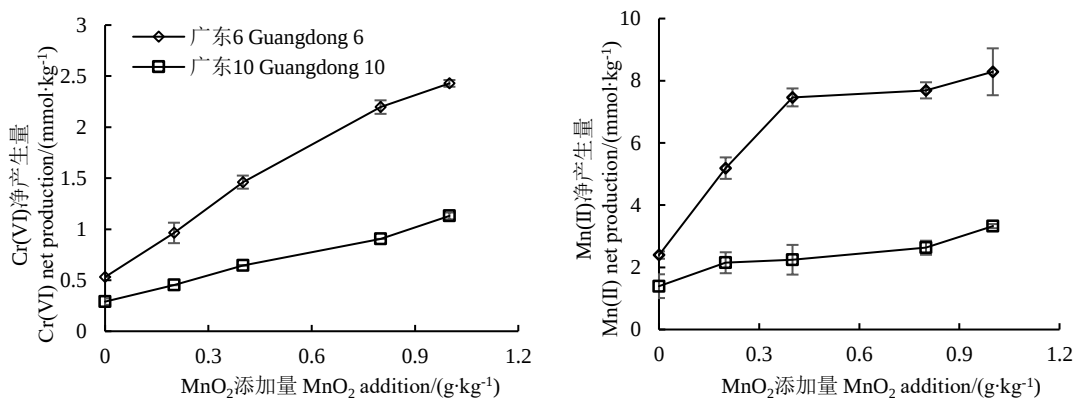


图 6 添加 MnO₂ 对去有机质砖红壤氧化 Cr(III)的影响

Fig. 6 Effect of adding MnO₂ on oxidation of Cr(III) in latosols with organic matters removed

虽然在一次平衡法和 42 d 的染毒老化实验中均观察到了 Cr(III)的氧化,但 Cr(III)的氧化转化量在总 Cr(III)添加量中的占比很小。砖红壤有机质通常较高,对 Cr(VI)有强烈的还原和固定作用,因此砖红壤中外源 Cr(III)的实际氧化量可能更少。此外,以溶液形式添加到土壤中的 Cr(III)较砖红壤中与矿物结合的 Cr(III)更易利用,土壤中原有的 Cr(III)较外源添加的 Cr(III)更难氧化转化。因此,虽然砖红壤中 Cr 的背景值较高,但其主要以 Cr(III)存在于土壤固相中,很难溶解并发生氧化转化,其潜在风险较低。

3 结 论

本文研究了砖红壤中 Cr 的结合形态和溶出规律,探讨了外源添加 Cr(III)在砖红壤中的氧化转化,分析了砖红壤中 Cr 释放和氧化转化可能引起的潜在环境风险,主要结论如下: (1) 砖红壤中的 Cr 主要与铁氧化物和硅酸盐矿物结合,酸化和络合作用虽能促进 Cr 的溶解,但在自然环境条件下的溶解量很低,溶出风险很小; (2) 外源 Cr(III)在砖红壤中可氧化为 Cr(VI),随着溶液 pH 的增加先上升后下降,氧化量在 pH 4.5 时达到最高,但 Cr(III)的氧化转化量在 Cr(III)添加量中的占比很小,外源 Cr(III)在土壤中氧化转化的风险也很低; (3) Cr(III)在砖红壤中的氧化量随着培养时间的增加略有上升, Cr(VI)的生成量受土壤易还原锰和有机质含量的影响,土壤有机质可将 Cr(III)氧化生成的 Cr(VI)再次还原为 Cr(III)。

参考文献 (References)

- [1] Chen Z C, Zhao W J. Attribution of latosol in soil systematic classification[J]. Soils, 1999, 31(2): 90-96. [陈志诚, 赵文君. 砖红壤在土壤系统分类中的归属[J]. 土壤, 1999, 31(2): 90-96.]
- [2] Zeng S Q. The forming process of iron lateritic soil in Hainan Island[J]. Tropical Geography, 1987, 7(4): 382-389. [曾水泉. 海南岛铁质砖红壤的形成过程[J]. 热带地理, 1987, 7(4): 382-389.]
- [3] Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review[J]. Chemosphere, 2017, 178: 513-533.
- [4] Sun S S, Ao M, Geng K R, et al. Enrichment and speciation of chromium during basalt weathering: Insights from variably weathered profiles in the Leizhou Peninsula, South China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 822: 153304.
- [5] Rajkumar M, Vara Prasad M N, Freitas H, et al. Biotechnological applications of serpentine soil bacteria for phytoremediation of trace metals[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2009, 29(2): 120-130.
- [6] Charlet L, Manceau A A. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 148(2): 443-458.
- [7] Shi Z Q, Peng S M, Lin X F, et al. Predicting Cr(VI) adsorption on soils: The role of the competition of soil organic matter[J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2020, 22(1): 95-104.
- [8] Doisy R J, Streeten D H P, Freiberg J M, et al. Chromium metabolism in man and biochemical effects[M]//Prasad A S. Essential and Toxic Element. Pittsburgh, USA: Academic Press, 1976: 79-104.
- [9] De Flora S, Camoirano A, Bagnasco M, et al. Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity[J]. Carcinogenesis, 1997, 18(3): 531-537.
- [10] Tandon S K, Saxena D K, Gaur J S, et al. Comparative toxicity of trivalent and hexavalent chromium. Alterations in blood and liver[J]. Environmental Research, 1978, 15(1): 90-99.
- [11] Apte A D, Tare V, Bose P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2/3): 164-174.
- [12] Li Y, Gu X Y. Soil manganese oxides and its extraction methods: A review[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(1): 9-21. [李颖, 顾雪元. 土壤中锰氧化物的形态及其化学提取方法综述[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 9-21.]
- [13] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [14] Ding C P, Xu R K, et al. Oxidation-reduction processes of soils and their research methods[M]. Beijing: Science Press, 2011. [丁昌璞, 徐仁扣, 等. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.]
- [15] U. S. Environmental Protection Agency. EPA 3060A-1996. Alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. Washington DC, USA: Environmental Protection Agency, 1996.
- [16] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51: 844-851.
- [17] Liu Y, Xu R K. Reductive dissolution of MnO_2 and manganese oxides in soils by low-molecular-weight organic compounds[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1037-1042. [刘源, 徐仁扣. 低分子量有机化合物对 MnO_2 和土壤氧化锰的还原溶解作用[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1037-1042.]
- [18] Chen Y X, Zhu Z X, He Z Y. Mechanism of Cr(III) oxidation by Mn oxides [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1993, 13(1): 45-50. [陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 环境中氧化锰对 Cr(III)氧化机理的研究[J]. 环境科学学报, 1993, 13(1): 45-50.]
- [19] Soubrand-Colin M, Horen H, Courtin-Nomade A. Mineralogical and magnetic characterisation of iron titanium oxides in soils developed on two various basaltic rocks under temperate climate[J]. Geoderma, 2009, 149(1/2): 27-32.
- [20] Oze C J P. Chromium geochemistry of serpentinites and serpentine soils[D]. Stanford, California, USA: Stanford University, 2003.
- [21] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review[J]. Geoderma, 2001, 99(3/4): 169-198.

- [22] Dai R N, Liu J, Yu C Y, et al. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite)[J]. Chemosphere, 2009, 76(4): 536-541.
- [23] Pan C, Liu H, Catalano J G, et al. Understanding the roles of dissolution and diffusion in Cr(OH)₃ oxidation by δ -MnO₂[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3(3): 357-365.

(责任编辑: 卢 萍)